

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Барелко, А. Г. Мержанов.— В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. М.: Наука, 1977.
2. М. Г. Слинько, Г. С. Яблонский. Там же.
3. V. I. Vykov, G. S. Jablonskii. Int. Chem. Eng., 1981, 21, 1, 142 (Errata in Int. Chem. Eng., 1981, 21, 4, 715).
4. А. С. Диканский. Уравнения диффузии с нелинейной кинетикой. Деп. ВИНТИ. НИИЦ АН СССР, Пущино, 1979.
5. А. И. Вольперт. Волновые решения параболических уравнений. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1983.
6. В. И. Быков, Г. С. Яблонский. Кинетика и катализ, 1977, 18, 5, 1305.
7. В. И. Быков, Г. С. Яблонский, В. И. Елохин. Кинетика и катализ, 1979, 20, 4, 1029.
8. А. П. Колмогоров, И. Г. Петровский, И. С. Пискунов.— В кн.: Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981.

РАЗВИТИЕ ПУЗЫРЯ В ЖИДКОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ ИСТОЧНИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин

(Москва)

При работе криогенного оборудования возможны ситуации, при которых горючие материалы могут контактировать с жидким кислородом или обогащенным кислородом жидким воздухом. При таком контакте может произойти зажигание гетерогенной смеси. Выделяющиеся при этом газовые продукты образуют в жидкости полость, которая начинает пульсировать в жидкости с генерацией ударных волн. В литературе рассмотрены только случаи развития очага горения жидкого взрывчатого вещества (горит само ВВ) [1] и определены условия воспламенения пузыря в жидком ВВ [2]. В настоящей работе рассмотрена задача о развитии пузыря в жидкости при наличии в нем источника газовой выделении (возникающего, например, в результате горения) ограниченного времени действия.

Пусть в неограниченном объеме жидкости в момент времени $t=0$ начинает работать источник газовой выделении постоянной мощности I (г/с). Радиальное движение невязкой несжимаемой жидкости, окружающей сферическую полость, заполненную газом, описывается уравнениями Эйлера и неразрывности в сферической системе координат с началом в центре полости

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{\rho_{ж}} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial r} + 2 \frac{v}{r} = 0, \quad (2)$$

где v — скорость движения жидкости в радиальном направлении; r — текущий радиус; p — давление; $\rho_{ж}$ — плотность жидкости; t — время.

Для описания параметров газа, находящегося в полости, привлечем уравнения состояния, сохранения массы и энергии в форме, приведенной в [1]

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = I, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \int_V c_v \rho T dV = I c_p T_0 - p \frac{dV}{dt}, \quad (5)$$

где V — объем полости; m и μ — масса газа и его средняя молекулярная

масса; R — универсальная газовая постоянная; c_p и c_v — теплоемкость газа при постоянных давлении и объеме; T_0 — начальная температура газа; ρ — плотность газа.

С учетом обычных предположений [1] — скорость движения жидкости и газа мала по сравнению со скоростью звука, давление и температура газа в пузырьре не зависят от радиуса пузыря, но меняются со временем, газ в пузырьре идеальный с постоянной теплоемкостью, жидкость идеальная, сила поверхностного натяжения мала по сравнению с силой давления, теплотери из пузыря в окружающую жидкость малы — можно записать граничные условия

$$\frac{da}{dt} = v(a), \quad (6)$$

$$p(r=0) = p(a^+), \quad (7)$$

a — радиус пузыря.

Начальные условия задачи:

$$t=0: a = a_0, v = 0, p = p_0. \quad (8)$$

Пусть источник работает конечное время t_0 , а затем выключается, тогда

$$I = \begin{cases} I & \text{при } 0 < t < t_0, \\ 0 & \text{при } t \geq t_0. \end{cases} \quad (9)$$

Система (1)—(5) с условиями (6)—(9) описывает изменение по времени радиуса пузыря, давления и температуры в нем. Из уравнения неразрывности (2) получаем распределение по радиусу скорости движения жидкости

$$v = v(a) \cdot a^2/r^2. \quad (10)$$

Несколько преобразованные с учетом граничных условий уравнения (1)—(5) примут вид системы уравнений первого порядка

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = y,$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{q-1}{x} - \frac{3}{2} \frac{y^2}{x}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = -\frac{3\gamma y y}{x} + \frac{\gamma C}{x^3},$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{3(1-\gamma)\Theta y}{x} + \frac{(\gamma-\Theta)\Theta C}{qx^3}.$$

Начальные условия:

$$\tau=0: x=1, y=0, q=1, \Theta=1, \quad (12)$$

$$C = \begin{cases} C & \text{при } 0 < \tau < \tau_0, \\ 0 & \text{при } \tau \geq \tau_0, \end{cases} \quad (13)$$

где $x = a/a_0$ — безразмерный радиус пузыря; $q = p/p_0$ — давление; $\Theta = T/T_0$ — температура газа в пузырьре; $\tau = \frac{1}{a_0} \sqrt{\frac{p_0}{\rho_{ж}}} t$ — время; y — скорость

движения границы пузыря; $C = \frac{3RI\rho_0}{4\pi a_0^2} \sqrt{\frac{\rho_{ж}}{p_0}}$; $\gamma = c_p/c_v$; $\frac{1}{T} = \frac{3}{a_0^2} \int_0^a \frac{r^2 dr}{T(r)}$ —

усредненная температура по радиусу пузыря.

Решение системы (11) с условиями (12)—(13) зависит от трех параметров γ , C , τ_0 . Выясним их физический смысл. $C = t_1/t_2$ — отношение характерного времени схлопывания (или расширения) пузыря $t_1 = a_0 \sqrt{\rho_{ж}/p_0}$ и характерного времени наполнения его газом $t_2 = \frac{4}{3} \pi a_0^3 \rho_0 / \mu I$; $\tau_0 = t_0/t_1$ — отношение времени работы источника t_0 и времени схлопыв-

вания пузыря; параметр $\gamma = c_p/c_v$ слабо меняется от газа к газу и его можно положить постоянным и равным $\approx 1,3$.

Рассмотрим предельный случай, когда источник постоянной мощности I работает неограниченно долго, т. е. $\tau_0 \rightarrow \infty$. При этом решение системы (11) зависит уже только от параметров γ и C и его можно представить в виде степенного ряда:

$$\begin{aligned} x &= 1 + \frac{\gamma C}{6} \tau^3 - \frac{\gamma^2 C}{40} \tau^5 - \frac{\gamma^2 C^2}{240} \left(3\gamma + \frac{16}{3} \right) \tau^6 + \frac{\gamma^3 C}{560} \tau^7 + \dots, \\ y &= \frac{\gamma C}{2} \tau^2 - \frac{\gamma^2 C}{8} \tau^4 - \frac{\gamma^2 C^2}{40} \left(3\gamma + \frac{16}{3} \right) \tau^5 + \frac{\gamma^3 C}{80} \tau^6 + \dots, \\ q &= 1 + \gamma C \tau - \frac{\gamma^2 C}{2} \tau^3 - \frac{3\gamma + 1}{8} \gamma^2 C^2 \tau^4 + \frac{3}{40} \gamma^3 C \tau^5 + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Для приближенного анализа решения (14) при малых τ ограничимся четырьмя членами разложения q . Время, за которое давление в пузыре достигнет первого максимума τ_{*1} , определим из условия $dq/d\tau = 0$, тогда при $C > 1$, пренебрегая третьим членом разложения, получаем

$$\tau_{*1} = \left(\frac{3\gamma + 1}{2} \gamma C \right)^{-1/3}. \quad (15)$$

Подстановка τ_{*1} в выражение для q (14) позволяет рассчитать давление в первой пульсации для постоянного источника (при $C > 1$)

$$q_{*1} - 1 = \frac{3}{4} \left(\frac{2}{3\gamma + 1} \right)^{1/3} (\gamma C)^{2/3}, \quad (16)$$

т. е. время достижения первого максимума давления уменьшается с ростом мощности источника и соответственно параметра C , а давление в максимуме при этом увеличивается.

Проанализируем случай, когда постоянный источник действует конечное время τ_0 . Если $\tau_0 < \tau_{*1}$, то при $\tau \leq \tau_0$ можно пользоваться решением в виде ряда (14). Причем, если $\tau_0/\tau_{*1} < 0,5$, имеем $x \cong 1$,

$$q_{*1} - 1 = \gamma C \tau_0. \quad (17)$$

В случае источника, зависящего от времени при $\tau_0/\tau_{*1} < 0,5$,

$$q_{*1} - 1 = \gamma \int_0^{\tau_0} C(\tau) d\tau. \quad (18)$$

После прекращения действия источника ($C = 0$ при $\tau > \tau_0$) пузырь расширяется, а давление в нем начинает уменьшаться, причем в точке $\tau = \tau_0$ давление непрерывно, а его производная терпит скачок, а именно: $dq/d\tau > 0$ при $\tau/\tau_0 = 1 - \varepsilon$, $dq/d\tau < 0$ при $\tau/\tau_0 = 1 + \varepsilon$, где $\varepsilon \ll 1$.

По мере возрастания времени действия источника τ_0 давление в первой пульсации будет увеличиваться, пока $\tau_0 < \tau_{*1}$. Если $\tau_0 \geq \tau_{*1}$, давление в первой пульсации равно максимальному давлению при постоянно действующем источнике той же интенсивности и его можно рассчитывать по (16).

После прекращения действия источника в приближении идеальной жидкости без учета потерь энергии (теплопотери, излучение ударных волн, турбулизация жидкости) происходят периодические пульсации пузыря. Амплитуда давления в них будет существенно зависеть от τ_0 . Максимальные давления во второй и последующих пульсациях развиваются в моменты времени $\tau \gg \tau_{*1}$, когда решение (14) с ограниченным числом членов разложения уже не работает, поэтому исследование эволюции пузыря в области больших промежутков времени проводилось с помощью численного интегрирования уравнений (11) с начальными условиями (12), (13).

Расчет показал, что в случае постоянного источника процесс развития пузыря зависит от значения параметра C . Если $C \ll 1$, пузырь рас-

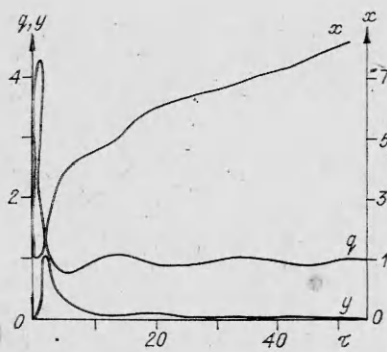


Рис. 1. Зависимость давления в пузыре q , его радиуса x и скорости движения границы полости y от времени в случае постоянно действующего источника при $\gamma = 1,3, C = 10$.

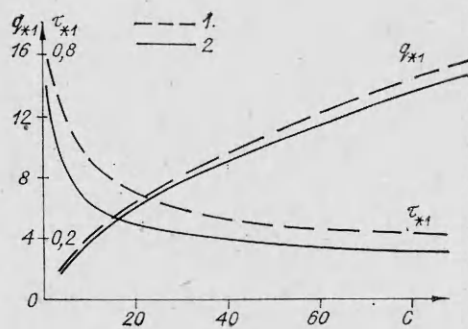


Рис. 2. Зависимость давления в первой пульсации q_{*1} и времени достижения максимального давления в пузыре от параметра C в случае постоянно действующего источника; $\gamma = 1,3$.
1 — численный расчет; 2 — аналитическая формула.

ширится при практически постоянном давлении; если $C > 1$, в начале внутри пузыря резко повышается давление, затем оно проходит через максимум и совершает быстро затухающие колебания вокруг начального давления. Затухание происходит настолько быстро, что можно принимать во внимание только первый максимум (рис. 1). Радиус пузыря колеблется вокруг монотонно возрастающей кривой. Скорость движения границы пузырька также совершает затухающие колебания.

Полученные в результате численного решения системы (11) значения τ_* и q_* в случае постоянно действующего источника в первом максимуме давления сравнивались с аналогичными величинами, вычисленными по приближенным формулам (15) и (16). Оказалось, что приближенные формулы удачно описывают не только характер зависимостей $\tau_{*1} = f(C)$ и $q_{*1} = f(C)$, но и их численные значения (рис. 2). В случае конечного времени действия источника, как и следует из аналитического рассмотрения, если $\tau_0 < \tau_{*1}$, давление в первой пульсации меньше q_{*1} ; а при $\tau_0 > \tau_{*1}$ равно q_{*1} .

Анализ предельных случаев показывает, что результаты численного расчета удобно представить в виде зависимости

$$(q_m - 1)C^{2/3} = f(\tau_0 C^{1/3}).$$

Действительно, обработанные в этих координатах результаты расчета при изменении основных параметров задачи в диапазоне $0 < \tau_0 < 100, 5 < C < 100$ и $\gamma = 1,3$ группируются вблизи общей кривой (рис. 3), причем в первой области при $\tau_0 < \tau_*$ давление в пузыре пропорционально отношению времени работы источника к его времени наполнения, а во второй — отношению времени схлопывания пузыря к времени наполнения. При постоянной мощности источника увеличение времени его работы приводит к возрастанию давления в первой пульсации только если $\tau_0 < \tau_*$, в противном случае давление в первой пульсации не меняется и равно q_* .

Хотя q_{*1} при $\tau_0 > \tau_*$ не зависит от τ_0 , давление, развивающееся во второй (q_{*2}) и последующих пульсациях, от этого времени зависит. Если $\tau_0/\tau_{*1} < \frac{1}{2}$, $q_{*1} \sim q_{*2}$. Затем, при $\tau_0/\tau_{*1} > \frac{1}{2}$ давление во второй пульсации становится выше, чем в первой, при $\tau_0/\tau_* = 2$ отношение $\frac{q_{*2} - 1}{q_{*1} - 1} \approx 2$ (достигает максимальной величины) и при дальнейшем увеличении τ_0 происходит уменьшение q_{*2} вплоть до полного вырождения пульсаций при $\tau_0 \gg \tau_*$ (рис. 4).

Отметим, что при подводных взрывах взрывчатой газовой смеси (ВГС) наблюдается похожее явление. [3]. Амплитуда волны при первой

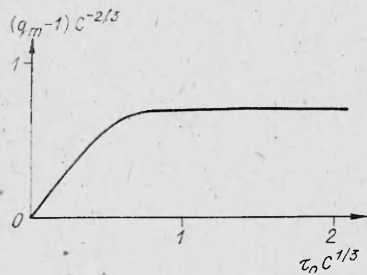


Рис. 3. Обобщенная зависимость давления в пузыре в первой пульсации от времени работы источника; $0 < \tau_0 < 100$, $5 < C < 100$, $\gamma = 1,3$.

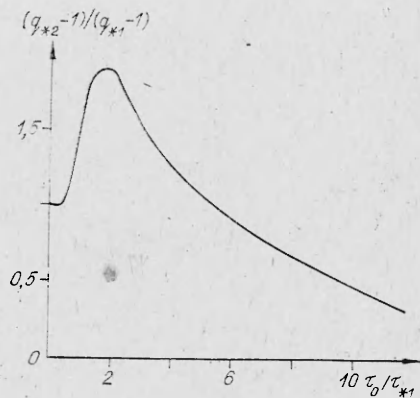


Рис. 4. Зависимость отношения давлений во второй и первой пульсациях от времени работы источника; $\gamma = 1,3$, $1 < \tau_0 < 10$, $1 < C < 100$.

пульсации пузыря оказывается выше амплитуды основной волны, образованной в результате выхода детонационной волны из ВГС в жидкость. Это явление в [3] связывается с потерями тепла в фазе сжатия из пузыря.

В настоящей работе рассматривается относительно медленный процесс вдува газа в жидкость. Детонационные волны здесь вообще не могут возникнуть, и ударные волны в жидкости генерируются только за счет пульсаций самого пузыря. В таких условиях эффект превышения амплитуды давления вторичных ударных волн по сравнению с амплитудой первой волны имеет совершенно иную природу и связан только с продолжительностью выделения газа.

Одним из возможных механизмов возникновения в жидкости источника газовыделения может оказаться очаг диффузионного горения. При работе криогенного оборудования возможны ситуации, когда частицы горючих материалов могут контактировать с жидким кислородом или с обогащенным кислородом жидким воздухом. Такой контакт может вызвать заживание и горение гетерогенной смеси. Выделяющиеся газовые продукты образуют в жидкости полость с источником газовыделения, которая начинает развиваться в жидкости в соответствии с описанной выше моделью.

В настоящей работе не будем касаться достаточно сложных вопросов внедрения горючих частиц в жидкий окислитель, их зажигания и формирования полости в жидкости, а ограничимся рассмотрением лишь стадии развитого выгорания частиц горючего в парах окислителя в полости. Предположим, что в жидкости образовалась парогазовая полость, в которой находится либо одна частица горючего, либо смесь твердых частиц горючего и мелких капель жидкого окислителя. В результате испарения капель образуется газообразный окислитель, в атмосфере которого происходит диффузионное выгорание частиц горючего.

Интенсивность источника в этом случае можно представить в виде

$$I = \rho_0 u b n S,$$

где $\rho_0 u$ — массовая скорость горения частицы; n — количество частиц в полости; b — весовой стехиометрический коэффициент суммарной реакции горения частицы; S — площадь одной частицы. Диффузионное выгорание отдельной частицы горючего в окислительной атмосфере описывается соотношением

$$r_1^2 = r_0^2 - kt, \quad (19)$$

где r_1 , r_0 — текущий и начальный радиус частицы; k — постоянный коэффициент. По определению скорость выгорания частицы $u = \frac{dr_1}{dt} = -k/2r_1$.

Время полного сгорания частицы $t_0 = r_0^2/k$, время наполнения полости продуктами сгорания

$$t_2 = \frac{3\mu a_0^3 \rho_0}{2kbRT r_0 n \rho_{ж}}$$

С учетом выгорания частиц по закону (19) интенсивность источника будет уменьшаться с увеличением времени. Параметр C в этом случае находится из выражения

$$C = C_0 \sqrt{1 - \tau/\tau_0},$$

где $C_0 = \frac{2}{3} \frac{kbRT r_0 n}{\mu a_0^2} \left(\frac{\rho_{ж}}{r_0}\right)^{3/2}$; $\tau_0 = \frac{r_0^2}{k a_0} \sqrt{\rho_0/\rho_{ж}}$. С учетом новых выражений для C и τ_0 решение задачи о развитии очага диффузионного горения вновь описывается системой уравнений (11).

Пусть $\tau_0 < \tau_{*1}$, тогда давление в первой пульсации определим из соотношения (18)

$$q_{*1} - 1 = \gamma C_0 \int_0^{\tau_0} \sqrt{1 - \tau/\tau_0} d\tau = \frac{2}{3} \gamma C_0 \tau_0,$$

если $\tau_0 \gg \tau_{*1}$, то давление в пузыре будет такое же, как в случае постоянного источника с интенсивностью C_0 .

Поступила в редакцию 19/1 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Марголин. ФГВ, 1979, 15, 3, 72.
2. А. В. Тютяев, А. П. Амосов, Л. Г. Болховитинов. ФГВ, 1983, 19, 4, 58.
3. О. Е. Попов, С. М. Когарко. ФГВ, 1976, 12, 4, 610.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ САМООЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ СВС

В. Н. Блошенко, В. А. Бокый, И. П. Боровинская
(Черноголовка)

Существуют многочисленные области применения дисилицида молибдена, для которых чистота продукта (по отношению к различным примесям) имеет первостепенное значение. Например, MoSi_2 используется в качестве катализатора для дегидрирования спиртов, в антиэмиссионных сеточных покрытиях и т. д. [1]. В настоящей работе проведено исследование закономерностей и механизма самоочистки от примесного кислорода дисилицида молибдена, получаемого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Эксперименты по синтезу MoSi_2 проводили в вакууме на установке ВУП-4 по методике, описанной в [2]. Максимальное значение вакуума, достигаемого в эксперименте, составляло 10^{-5} мм рт. ст. Порошок молибдена имел дисперсность 4—8 мкм, массовое содержание примесного кислорода 0,3%. Порошок кремния дисперсностью 1—16 мкм получали путем измельчения пластин из спектрально чистого кремния. С помощью специальных приемов содержание примесного кислорода варьировали в пределах 0,4—34%. Шихту из смеси $\text{Mo} + 2\text{Si}$ прессовали в виде цилиндрических образцов диаметром 8,5 и высотой 20—30 мм. Цель эксперимента состояла в установлении связи между скоростью горения (темпера-